

## Efecto del disolvente en la síntesis de nanocal

Sagrario Martínez-Ramírez<sup>(1)</sup>, Laura Rubio<sup>(1)</sup>, Ignacio Cascales<sup>(1)</sup>, Moisés Martín-Garrido<sup>(1)</sup>, M.

Teresa Blanco-Varela<sup>(2)</sup>

(1) Instituto de estructura de la Materia (IEM-CSIC), Madrid, España, [sagrario.martinez@csic.es](mailto:sagrario.martinez@csic.es)

(2) Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” (IETcc-CSIC), Madrid, España, [blancomt@ietcc.csic.es](mailto:blancomt@ietcc.csic.es)

### Resumen

El  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tiene una baja solubilidad en agua, 1,7 g/L a 20 °C, por lo que es necesario adicionar elevadas cantidades de agua para tener una aceptable concentración de calcio en disolución. Es conocido que en disoluciones azucaradas se aumenta la solubilidad por formación de un complejo entre ciertos azúcares y el calcio. En este trabajo se aborda la síntesis, mediante un proceso de precipitación homogéneo, de hidróxido cálcico de tamaño nanométrico, utilizando como disolvente disoluciones azucaradas. Se analiza mediante diferentes técnicas instrumentales (Raman, ATD/TG) la formación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en dichas disoluciones azucaradas y el rendimiento de dichas reacciones. A través de microscopía electrónica de transmisión se determina el tamaño de las partículas, siendo bastante regular, tanto en forma como en tamaño, llegándose a obtener partículas de tamaño entre 10 y 15 nm con formas circulares.

Palabras clave: Nanocal; ATD/TG; TEM

### Introducción

La restauración y conservación de los edificios del Patrimonio Histórico-Artístico requiere la utilización de materiales y métodos compatibles con los que se van a restaurar, pero mejorando, en la medida de lo posible, las propiedades y características del material inicial. Así todo material de naturaleza caliza deberá ser restaurado con un material de base  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que endurecería por reacción con el  $\text{CO}_2$  atmosférico. Sin embargo, la concentración del  $\text{CO}_2$  en el aire es baja, unos 380 ppm, que reaccionarían con 639 ppm de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , haciendo que la reacción sea muy lenta. Con el fin de incrementar la velocidad de reacción entre el hidróxido cálcico y el  $\text{CO}_2$  atmosférico, las investigaciones actuales se orientaron hacia la síntesis de nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en las que se favorece la nucleación frente al crecimiento [1-5]. Salvadori and Dei [6] en el año 2001 fueron pioneros en la síntesis de nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en medio alcohólico, siguiendo la metodología de síntesis de nanopartículas de  $\text{In}(\text{OH})_3$  descrita años antes por Pérez-Maqueda [7]. Así sintetizaron nanocales con tamaños entre 30 y 60 nm a 150°C.

Por otra parte es conocido que la solubilidad del calcio aumenta, a temperatura ambiente, en presencia de determinados azúcares por la formación de complejos [8], planteándose como objetivo del trabajo la síntesis, a temperatura ambiente de nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en medio azucarado.

## Experimental

Los reactivos utilizados fueron sacarosa (5 y 10%) como medio azucarado y dos disoluciones  $\text{CaCl}_2$  1M y 2M a las que se añadió NaOH 2M. Todas las disoluciones se prepararon con agua ultrapura Milli-Q, previamente descarbonatada. Al cabo de 24 h a temperatura ambiente, la disolución se filtró a vacío, y el sólido se lavó varias veces con agua descarbonatada. La determinación de la formación de las fases mineralógicas formadas se realizó mediante Raman, los espectros se registraron en un equipo Micro-Raman confocal Renishaw Invia equipado con un microscopio Leica, el láser utilizado fue un Renishaw Nd:YAG de 532 nm. Las medidas se realizaron con una potencia de salida del láser de 5mW, un tiempo de adquisición de 10 segundos, y 5 acumulaciones. Las frecuencias se calibraron con silicio.

Se analizó la forma y tamaño de las nanopartículas mediante TEM en un equipo JEM 2100. Se determinó el porcentaje de  $\text{Ca(OH)}_2$  formado mediante ATD/TG en un equipo Perkin-Elmer en el que las muestras se calentaron en atmósfera de nitrógeno entre 25-950 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °/min.

En la Tabla 1 se muestran las composiciones utilizadas en la síntesis de las nanopartículas, así como el tamaño final de las mismas determinado por TEM.

Tabla 1. Composición inicial, tiempo de reacción, y tamaño de las partículas

Muestra	Tiempo reacción (h)	sacarosa (%)	$[\text{Ca}^{2+}]$ (g/mL)	Tamaño partícula (nm)
NPs1	24h	10	0,8	10-15
NPs2	24h	5	0,4	10-15

## Resultados y discusión

En la Figura 1 (izquierda) se muestra el espectro Micro-Raman de las muestras sintetizadas en las que se observan las dos señales características del  $\text{Ca(OH)}_2$ , la más intensa a  $3618\text{ cm}^{-1}$  debido a las vibraciones de tensión de las uniones O-H, y la de mediana intensidad a  $358\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a vibraciones de red Ca-O [9]. Adicionalmente se observa una señal ancha en el intervalo  $1100\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$  debida a las tensiones simétricas de vibración de los grupos carbonato ( $\nu_1$ ) que se han formado por reacción con el  $\text{CO}_2$  atmosférico.

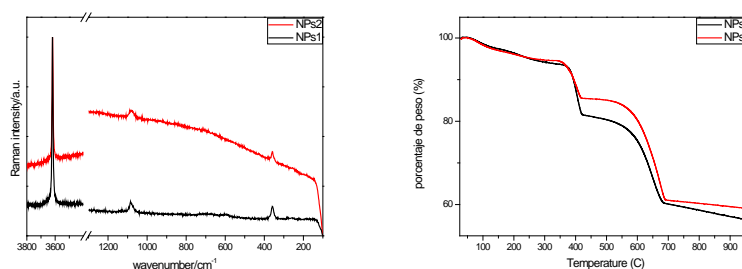


Figura 1: Izqda) Micro-Raman (laser  $\lambda = 532\text{ nm}$ ); dcha) ATD/TG en atmósfera de  $\text{N}_2$  de las nanopartículas sintetizadas

En la Figura 1 (derecha) se muestra el TG de las dos muestras en las que se observan diferentes intervalos de pérdida de peso cuyas asignaciones se muestran en la Tabla 2.

El primer intervalo entre 25 y 105°C, corresponde a la pérdida de agua adsorbida por la muestra que es similar en ambos casos. La segunda pérdida de agua se asocia a la pérdida de agua del carbonato cálcico amorfo que se transforma en carbonato cálcico cristalino, el cual, junto con el carbonato cálcico cristalino que se haya formado en la muestra, se descarbonata en el intervalo 430-800°C. La muestra sintetizada con sacarosa al 10% presenta un mayor porcentaje de portlandita así como de carbonatos amorfos.

Tabla 2.- Porcentajes de  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , carbonato cristalino y carbonato amorfo (ACC) presentes en ambas muestras

Intervalo de temperaturas	NPs1	NPs2
% $\text{H}_2\text{O}$ (25-105°C)	1,6	1,9
% ACC (120-330°C)	21,6	16,4
% $\text{Ca(OH)}_2$ (345-420°C)	50,1	37,3
% $\text{CaCO}_3$ cristalino (430-800°C)	48,4 (21,6 + 26,8)	59,5 (16,4 + 43,1)

En la Figura 3 se muestra el tamaño de ambas nanopartículas, observándose en ambos casos formas redondeadas y tamaños similares 10-15 nm.

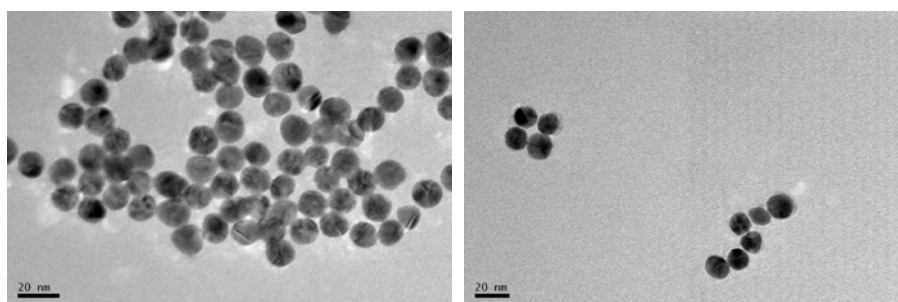


Figura 3: Imagen TEM de las nanopartículas sintetizadas dcha) NPs1; izqda.) NPs2

De acuerdo a Pannetier [8], la sacarosa forma un complejo con el calcio aumentando la solubilidad de la misma. Dicho complejo puede tener diferente relación  $\text{Ca/sacarosa}$  en función de ambas concentraciones. En este trabajo asumimos que todo el calcio que forma carbonato se debe a calcio libre que no ha formado complejo y el calcio que forma  $\text{Ca(OH)}_2$  es el calcio procedente del complejo con la sacarosa. Así se determina que un 27,1% del calcio está en forma  $\text{Ca(OH)}_2$  en NPs1 y un 20,2% en NPs2. Lo que supone que hay casi 2 moles de calcio/mol de sacarosa en NPs1 y 1,4 moles de calcio/mol sacarosa en NPs2. Estos datos estarían de acuerdo con los modelos propuestos para la formación del complejo de la sacarosa con el calcio [8, 10]. Aunque la relación inicial calcio/sacarosa es la misma inicialmente, 0.125, la formación de portlandita es diferente al producirse diferentes complejos entre ambos compuestos.

## Conclusiones

Se han sintetizado, a temperatura ambiente, nanopartículas de  $\text{Ca(OH)}_2$  redondeadas cuyas dimensiones son similares a las obtenidas por otros métodos, cuyo diámetro oscila entre 10 y 15 nm.

Inicialmente las disoluciones tienen la misma relación calcio/sacarosa, sin embargo el complejo que forman es diferente, con mayor proporción de calcio en el caso de la disolución de sacarosa al 10%, lo que origina una mayor formación de nanopartículas de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

El rendimiento de la reacción es cercano al 50% o incluso inferior, por lo que se necesitan más investigaciones modificando algunas de las variables.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido subvencionado por la Comunidad de Madrid y el Fondo Social Europeo mediante el Programa GEOMATERIALES-2-2013/MIT-2914. M.M.G agradece al Fondo Social Europeo la financiación recibida.

## Referencias

- [1] Yura, Keita; Fredrikson, Karl; Matijevic, Egon. (1990). *Preparation and Properties of Uniform Colloidal Indium Compounds of Different Morphologies*. Colloid of Surfaces 50, 281.
- [2] Wilhelmy, Deborah; Matijevic, Ego. (1984). *Preparation and Properties of Monodispersed Spherical Particles of Zinc Sulphide*. J. Chem. Soc. 80, 563.
- [3] Matijevic, Egon; Scheiner, Paul. (1978). *Ferric Hydrous Oxide Sols (II)1. Preparation of Uniform Particles Hydrolysis of Fe(III) -Chloride, -Nitrate, and -Perchlorate Solutions*. J. Colloid Interf. Sc. 63, 509.
- [4] Hamada, Shuichi; Kudo, Yoshiyuki; Minagawa, Kazuhiro. (1990). *The Formation of Monodispersed Indium (III) Hydroxide Particles by Force Hydrolysis at Elevated Temperature*. Bull. Chem. Soc. Jpn. 63, 102.
- [5] Sugimoto, Tadao; Matijevic, Egon. (1980). *Formation of Uniform Spherical Magnetite Particles by Crystallization from Ferrous Hydroxide Gels*. J. Colloid Interf. Sc. 74, 227.
- [6] Salvadori, Barbara; Dei, Luigi. (2001). *Synthesis of  $\text{Ca(OH)}_2$  Nanoparticles from Diols*. Langmuir 17, 2371.
- [7] Pérez Maqueda, Luis A; Wang, Laifeng; Matijevic, Egon. (1998). *Nanosize Indium Hydroxide by Peptization of Colloidal Precipitates*. Langmuir 14, 4397.
- [8] Pannetier, Nathalie; Khoukh, Abdel; François, Jeanne. (2001). *Physico-Chemical Study of Sucrose and Calcium ions interactions in Alkaline Aqueous Solutions*. Macromol. Symp. 166, 203.
- [9] Garbev, Krassimir; Stemmermann, Peter; Black, Leon; Breen, Chris; Yarwood, Jack; Gasharova, Biliana. (2007). *Structural Features of C-S-H(I) and Its Carbonation in Air—A Raman Spectroscopic Study. Part I: Fresh Phases*. J. Am. Ceram. Soc., 90, 900.
- [10] Pannetier, Nathalie; Habas, Jean-Pierre; Peyrelasse, Jean; François, Jeanne. (1999). *Rheological properties of the system lime/sucrose/water*. Rheol. Acta, 38, 241.

## Bibliografía

UNE-EN 1015-1:1999/A1:2007. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 1: Determinación de la distribución granulométrica (por tamizado).

Carbonell de masy, Manuel; (1993). *Conservación y restauración de monumentos*. Vanguard Gràfic. Barcelona. ISBN 84-604-8232-4. Dep. Legal: B-39.720-93.

Ajuntament de Barcelona (2018) Cercador del patrimoni arquitectònic (online). Disponible: <http://w123.bcn.cat>. Identificador: 869.

Zevi, Luca. Direttore scientifico (2007). *Il manuale del restauro architettonico*. Gruppo Manscosu Editore. Roma. ISBN 88-87017-00-X.